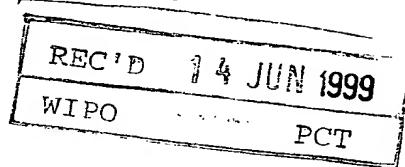


PO 99 / 03150

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 99 / 3150

Bescheinigung

E A J U

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Papierverbunden und befeuchtungsklebrigen Materialien"

am 14. Mai 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole D 21 H, A 61 L und C 09 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 8. März 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wehner

Wehner

Aktenzeichen: 198 21 769.2

M 07 · 05 · 99

Henkel KGaA

H3413



14. Mai 1998

H41118 KA/FI/cz1/mh

Verfahren zur Herstellung von Papierverbunden und befeuchtungsklebrigen Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger
10 Papierverbunde oder von befeuchtungsklebrigen Materialien unter Verwendung
wasserlöslicher Schmelzklebstoffe sowie die Verwendung wasserlöslicher
hochmolekularer Polymerer als Schmelzklebstoff zur Verklebung von Papier,
insbesondere zur Verklebung von Hygienepapieren oder zur Herstellung von
befeuchtungsklebrigen Materialien.

15 Hygienepapiere sollen in der Regel besonders hautfreundlich sein, d. h., sie
sollen bei der Benutzung an empfindlichen Körperstellen möglichst wenig
Hautirritationen hervorrufen. Neben einer Kontrolle der migrierfähigen
Inhaltsstoffe der Hygienepapiere spielt zu einer Erzielung dieses Effekts in
20 hohem Maße die subjektiv empfundene "Weichheit" oder "Sanftheit" der
Hygienepapiere eine Rolle. Üblicherweise wird ein besonders weicher und
sanfter Eindruck dadurch erreicht, daß das Hygienepapier aus mehreren
dünnen Lagen zusammengestellt wird. Zwischen diesen einzelnen Lagen soll
vom Gesichtspunkt der Anwenderfreundlichkeit jedoch eine merkliche Haf-
25 tung bestehen, damit die Hygienepapiere sich bei deren Gebrauch nicht
sofort in einzelne Lagen auflösen und sich damit ihre Handhabung deutlich
verschlechtert. Eine weitere Tendenz im Bereich der Hygienepapier geht
jedoch dahin, die Zahl der Lagen, die zur Erzielung eines möglichst wei-
chen Effekts notwendig sind, soweit wie möglich zu verringern. Die Her-
stellung und Zusammenführung mehrerer Lagen ist in der Regel kostspieliger
30

M.07.05.99

als die Herstellung eines auf beispielsweise nur zwei Lagen reduzierten Hygienepapiers.

Um trotzdem den geforderten, samtigen Oberflächeneffekt zu erreichen, wird
5 die Oberfläche der Hygienepapiere in der Regel durch Prägung oder andere Behandlungen, die beispielsweise die Ausrichtung der Fasern auf der Papieroberfläche beeinflussen, modifiziert. Versucht man nun eine Verklebung der einzelnen Lagen des Hygienepapiers mittels eines wasserlöslichen Klebstoffs zu erreichen, so bringt dies mehrere Nachteile mit sich. Beispielsweise übt
10 Wasser als Lösemittel für den Klebstoff auf die Papieroberfläche eine nachteilige Wirkung aus. Dies drückt sich beispielsweise in Faltenbildung, Schrumpfung oder Glättung der Papieroberfläche aus. All diese Effekte haben einen nachteiligen Einfluß auf die Beschaffenheit der Oberfläche im Hinblick auf ein möglichst "samtiges" Gefühl beim Anwender.

15

Ähnliche Phänomene wie Faltenbildung oder Schrumpfung treten auch bei der Herstellung befeuchtungsklebriger Materialien, beispielsweise von Briefmarken, Briefumschlägen oder Etiketten auf.

20 Weiterhin erfordert die Verwendung wasserlöslicher Klebstoffe im Laufe des Verklebungsverfahrens eine Trocknungsstufe, bei der Wasser aus dem verklebten Hygienepapier entfernt wird. Solche Trocknungsstufen sind in der Regel energieintensiv und führen zu einer Verteuerung und zeitlichen Verzögerung des Produktionsprozesses.

25

Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung wasserlöslicher Klebstoffe besteht außerdem darin, daß in der Regel eine längere Zeitspanne vergeht, bis die Adhäsion- und Kohäsionswerte eine ausreichende Haftung der einzelnen Papierlagen ermöglichen. Dies übt einen nachteiligen Einfluß auf die weitere Verarbeitung der verklebten Lagen aus, d. h., die verklebten Papierlagen
30

sind in der Regel erst nach der Trocknung ausreichend mechanisch belastbar.

Eine weitere Anforderung an Klebstoffe, die zur Verklebung von Hygienepapieren eingesetzt werden, besteht darin, daß die Klebstoffe möglichst vollständig wasserlöslich sein sollen. Dieses Erfordernis beruht auf der hohen Recyclingquote bei der Herstellung von Hygienepapieren, d. h., daß Produktionsabfälle möglichst direkt wieder bei der Herstellung neuer Papierlagen eingesetzt werden müssen. Hierzu ist es jedoch erforderlich, daß die Verklebung zwischen den einzelnen Papierlagen vollständig aus einem Recycling-Faserbrei entfernt wird. Wasserunlösliche oder schlecht wasserlösliche Klebstoffbestandteile, die während der Produktion einer neuen Papierlage aus dem recycelten Fasermaterial in die Papierbahn geraten, können zu schwerwiegenden Produktionsausfällen führen. Üblicherweise bilden solche Klebstoffreste in den recycelten Papierbahnen sogenannte "Stickies", d. h., klebrige Punkte die zu einem Festkleben der Papierbahn an Walzen und ähnlichen Führungselementen für die Papierbahn führen können, was üblicherweise ein Abreißen der Papierbahn und langwierige Produktionsunterbrechungen zur Folge hat. Es ist daher nicht nur erforderlich, daß die Verklebung durch Wasser wieder lösbar ist und dabei zu einer Dispersion des Klebstoffs im Wasser führt, sondern der Klebstoff selbst soll vollständig in Wasser löslich sein. Dadurch wird verhindert, daß eventuell ausgetragene Klebstoffreste fein verteilt zu klebrigen Agglomeraten (Stickies) führen.

Die EP-A 0 705 895 betrifft ein Verfahren zur Verklebung von Tissue oder Nonwovens, bei dem eine Schmelzklebstoffzusammensetzung verwendet wird, die aus bis zu 60 % eines Stärkeesters, bis zu 40 % eines polaren Wachses, bis zu 50 % eines Weichmachers, bis zu 25 % eines Tackifiers und bis zu 3 % eines Antioxidans enthält. Während diese Klebstoffzusammensetzung zwar die Grunderfordernisse an einen Klebstoff zur Verklebung von

M 07 - 05 - 99

Hygienepapierlagen erfüllt, sind jedoch nicht alle Bestandteile des Klebstoffs vollständig wasserlöslich. Dies kann zu den oben beschriebenen Nachteilen bei dem Recycling von solchen Hygienepapieren führen.

- 5 Es bestand also die Aufgabe, einen Schmelzklebstoff zur Verklebung von Hygienepapierlagen zur Verfügung zu stellen, der als Schmelze auftragbar ist, einen sauberen Auftrag noch in geringsten Auftragsmengen (weniger als 0,1 g/m²) gewährleistet, eine feste, dauerhafte und schnelle Verklebung nach dem Zusammenfügen zweier zu verklebender Papierbahnen gewährleistet und
- 10 außerdem vollständig wasserlöslich ist, d. h., mit Wasser in beliebiger Menge mischbar ist.

Es wurde nun gefunden, daß wasserlösliche Polymere mit einer Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde, bei dem ein wasserlöslicher Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen und mindestens eine zweite Papierlage auf der Klebstoffseite der ersten Papierlage aufkaschiert wird, wobei die Löslichkeit des Schmelzklebstoffs in Wasser bei 20°C mindestens -3 Gew.-% beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für Papierverbunde, die einer Verwendung als Hygienepapier dienen sollen. Unter "Hygienepapier" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung überwiegend in Haushalt, in Gemeinschaftseinrichtungen und zur persönlichen Hygiene verwendete Papiersorten, z. B. Haushaltstücher (Küchenkrepp), Papierhandtücher, Papiertaschentücher, Papierservietten, Toilettencard, Kinderwindeln

M 07 · 05 · 99

und dergleichen verstanden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von Papierverbunden aus Tissue.

Unter "Tissue" wird ein besonders dünnes, weiches, überwiegend holzfreies Material, ggf. mit feiner (Trocken)Kreppung, verstanden. Das Material ist sehr saugfähig und weist in einer Einzellage in der Regel ein Flächengewicht von > 25 g/m² (vor der Kreppung) auf. Aus solchen Tissue-Verbunden, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, werden hauptsächlich Toilettenpapier, Papiertaschentücher oder Kosmetiktücher hergestellt.

Unter "Schmelzklebstoffen" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Klebstoffe verstanden, die bei Raumtemperatur fest sowie wenigstens weitgehend wasser- und lösemittelfrei sind. Schmelzklebstoffe werden aus der Schmelze auf zu verklebenden Papierlagen aufgetragen und binden beim Abkühlen unter Verfestigung physikalisch ab. Als Schmelzklebstoffe sind beispielsweise organische Polymere wie Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyalkylenoxide oder Polymerisate, beispielsweise Polyacrylate, geeignet. Die Schmelzklebstoffe müssen jedoch mindestens die oben genannten Voraussetzungen bezüglich der Wasserlöslichkeit erfüllen.

Die Begriffe "Polyacrylat" wie er im Rahmen des vorliegenden Textes benutzt wird, bezieht sich im folgenden sowohl auf Polymere oder Copolymere der Acrylsäure oder deren Derivate als auch auf Polymere oder Copolymere der Methacrylsäure oder deren Derivate.

Als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyacrylate lassen sich herstellen, indem Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Derivate von Acrylsäure oder Methacrylsäure, beispielsweise Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen,

107-05-99

jeweils alleine (im Falle der Acrylsäure oder Methacrylsäure) oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon, auf bekannte Weise, beispielsweise radikalisch oder ionisch, polymerisiert werden. Die Polymeren oder Copolymeren sollten auf jeden Fall einen Anteil an freien Säuregruppen oder deren Salzen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen aufweisen, der so hoch ist, daß das Polymere eine Wasserlöslichkeit von mindestens etwa 3 Gew.-% bei 20°C aufweist.

Beispielsweise können Rahmen der vorliegenden Erfindung als Schmelzklebstoff Polyacrylate in Form von Homopolymeren oder Copolymeren eingesetzt werden, wobei letztere neben den Acryl- oder Methacrylsäureanteilen oder deren Gemisch noch Styrol, Styrolsulfonsäure, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und/oder Butadien aufweisen.

15 Gegebenenfalls können noch weitere Acrylate oder Methacrylate oder deren Gemisch mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen bei der Polymerisation anwesend sein. Beispielsweise sind dies Maleinsäure, Itaconsäure, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Tetraethylen-glycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Propylen-glycolmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Ethyldiglycolacrylat sowie sulfonsäuregruppentragende Monomere, beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure.

20 25 Die Polyacrylate weisen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Molekulargewicht von etwa 3.000 bis etwa 50.000 auf.

Ebenfalls zum Einsatz als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet, sind Polyester mit einem Molekulargewicht von etwa 3.000 bis etwa 50.000. So können beispielsweise Polyester verwendet

werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglycol, Neopentylglycol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit entsprechenden mindestens difunktionellen Säuren entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole

5 zur Herstellung von Polyesteren geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

10 Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle oder trifunktionelle Alkohole oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihrer höheren Homologen mit bis 15 zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Rahmen der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche 20 einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglycol oder Neopentylglycol oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Säuren sind 25 Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Weiterhin als Polyolkomponente zur Herstellung der Polyester einsetzbare Polyole sind beispielsweise Diethylenglykol oder höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht (M_n) von etwa 100 bis etwa 22.000, beispiels-

10
M 07 · 05 · 99

weise etwa 200 bis etwa 15.000 oder etwa 300 bis etwa 10.000, insbesondere etwa 500 bis etwa 2.000.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Schmelzklebstoff einsetzbare Polyester umfassen insbesondere die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

Die Polyester können beispielsweise Carboxylenendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls mindestens anteilsweise eingesetzt werden.

In jedem Fall müssen die Polyester jedoch eine Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C aufweisen. Die Wasserlöslichkeit kann

1,07 · 05 · 99

beispielsweise durch Verwendung geeigneter wasserlöslicher comonomere bei der Polyesterherstellung erreicht werden. Zur Einstellung der Wasserlöslichkeit der Polyester empfiehlt sich beispielsweise die Verwendung entsprechender sulfonierter Polycarbonsäuren, beispielsweise sulfonierter Phthalsäure,

5 Isophthalsäure oder Terephthalsäure, oder die Verwendung wasserlöslicher Polyetherpolyole wie Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht (M_n) von mindestens etwa 100, bei der Polykondensation.

Als Schmelzklebstoff eignen sich weiterhin beispielsweise Polyalkylenglykole 10 mit einem Molekulargewicht (M_n) von mindestens etwa 1.000, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C mindestens etwa 3 Gew.-% beträgt.

Solche Polyalkylenglykole werden in der Regel durch katalytisch unterstützte ringöffnende Polymerisation von Alkylenglykolen hergestellt.

15

Üblicherweise wird ausgehend von einem sogenannten Startermolekül polymerisiert. Als Startermoleküle eignen sich grundsätzlich alle Verbindungen die, gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zur Ringöffnung von Epoxidringen in der Lage sind. Beispielsweise sind dies primäre, 20 sekundäre oder tertiäre Amine, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole, Thiole oder Carbonsäuren.

Die Polymerisation verläuft in der Regel unter basischer Katalyse. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Polyalkylenglykole 25 eingesetzt, wie sie durch Polymerisation von Ethylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch mit C₃₋₁₂-Alkylenoxiden, erhältlich sind. Der Anteil an höheren Alkylenoxiden im Polyalkylenglykol darf jedoch maximal so bemessen sein, daß die Löslichkeit in Wasser (im Rahmen des vorliegenden Textes auch: Wasserlöslichkeit) bei 20°C mindestens etwa 3 Gew.-% beträgt. Geeignet 30 sind beispielsweise Polyethylenglykole mit einem Anteil an C₃- oder C₄-

M 07 · 05 · 99
10

Einheiten, oder beidem, wie sie durch Copolymerisation von Ethylenoxid mit Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Gemisch erhältlich sind. Vorzugsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Polyethylenoxid eingesetzt, wie es durch Polymerisation von Ethylenoxid erhältlich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Schmelzklebstoff Polyalkylenglykole eingesetzt, die unter Verwendung von primären, sekundären oder tertiären Alkoholen oder Gemischen aus zwei oder mehr davon als Startmoleküle hergestellt wurden.

10

Als Startmoleküle sind grundsätzlich alle mono- oder polyfunktionellen Alkohole oder deren Gemische, vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Polyalkylenglykole eingesetzt, die unter Verwendung eines zwei- oder dreiwertigen Alkohols, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentandiol, Hexandiol, Heptandiol, Octandiol sowie deren höhere Homologen, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit, Glucose, Sorbit, Mannit oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Startmolekül, hergestellt wurden.

15

Die Untergrenze des Molekulargewichts der als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Polyalkylenglykole wird durch die klebetechnischen Eigenschaften des Polyalkylenglykols bestimmt. Es ist in jedem Fall erforderlich, daß das Molekulargewicht so hoch ist, daß ausreichende Adhäsion und Kohäsion des Schmelzklebstoffs gegeben sind. Weiterhin sollte das Molekulargewicht so hoch sein, daß die Polyalkylenglykole keine haftklebrigen Eigenschaften mehr aufweisen.

20
25
30 Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Schmelzklebstoff einsetzbaren Polyalkylenglykole weisen daher in der Regel ein Molekularge-

wicht (M_n) von mindestens etwa 1.000, beispielsweise mindestens etwa 3.000 und insbesondere mindestens etwa 6.000 auf.

Die Obergrenze für das Molekulargewicht wird in der Regel durch die Verarbeitung als Schmelzklebstoff und durch die Wasserlöslichkeit bestimmt.

Dadurch ergibt es sich, daß die Obergrenze des Molekulargewichts so angelegt sein sollte, daß ein problemloses Aufwalzen oder Versprühen des geschmolzenen Polyalkylenoxids durch übliche Düsen im Rahmen üblicher Auftragstechniken möglich ist. Weiterhin sollte das Molekulargewicht des Polyalkylenoxids nur so hoch sein, daß die geforderte Wasserlöslichkeit von etwa 3 Gew.-% eingehalten wird. Die Obergrenze des Molekulargewichts liegt daher beispielsweise bei etwa 100.000, insbesondere bei bis zu etwa 50.000.

15 Die Polyalkylenglykole können einzeln, d. h. als Polyadditionsprodukt mit üblicherweise bei basisch katalysierten Additionen von Alkylenoxiden an Wasser oder andere Startermoleküle entstehenden Molekulargewichtsverteilungen eingesetzt werden. Es ist jedoch ebenfalls möglich, Gemische verschiedener Polyalkylenglykole mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen einzusetzen. Weiterhin ist es möglich, Polyalkylenglykole einzusetzen, die durch Addition nur einer Alkylenoxidverbindung an ein Startermolekül entstehen. Es ist jedoch ebenfalls möglich Polyalkylenglykole einzusetzen, die durch Addition verschiedener Alkylenoxide erhältlich sind. Es kann sich dabei sowohl um Block-Copolymere als auch um statistische Copolymere handeln.

20

25

Als Schmelzklebstoff im Rahmen der vorliegenden Erfindung können weiterhin Polyurethane mit einem Molekulargewicht (M_n) von mindestens etwa 2.000, beispielsweise etwa 5.000 oder mehr, die eine Wasserlöslichkeit bei 30 20°C von mindestens 3 Gew.-% aufweisen, eingesetzt werden. Als Schmelz-

12
M 07 · 05 · 99

klebstoffe sind sowohl ionische als auch nichtionische, wasserlösliche Polyurethane geeignet.

Polyurethane, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Schmelzklebstoff einsetzbar sind, werden üblicherweise durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat, vorzugsweise einem Diisocyanat, und einer Polyolkomponente, die vorzugsweise überwiegend aus Diolen besteht, hergestellt. Die Polyolkomponente kann dabei nur ein Polyol enthalten, es kann jedoch auch ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Polyolen als 10 Polyolkomponente eingesetzt werden. Als Polyolkomponente oder zumindest als Bestandteil der Polyolkomponente sind beispielsweise Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid, besonders geeignet.

Der Begriff "ionisch" bedeutet, daß das Polyurethan ionische oder zumindest 15 im Rahmen einer Säure-Base Reaktion ionisierbare Gruppen als Löslichkeitsvermittler aufweist, beispielsweise Carboxylat-, Sulfonat, Phosphonat- oder Ammonium-Gruppen.

Der Begriff "nichtionisch" bedeutet entsprechend, daß das Polyurethan keine 20 ionischen Gruppen als emulgierende Gruppen aufweist, also keine Carboxylat-, Sulfonat, Phosphonat- oder Ammonium-Gruppen. Die Wasserlöslichkeit beruht vielmehr auf den hydrophilen nichtionischen Gruppen des Polyoxyethylen - $[CH_2-CH_2-O]_n$ -. Diese Struktureinheiten leiten sich insbesondere von dem bevorzugt als Polyolkomponente eingesetzten Polyethylenoxid ab. 25 Unter Polyethylenoxid sind aber nicht nur Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid an Wasser oder Ethylenglykol als Startmolekül zu verstehen, sondern auch Polyadditionen von Ethylenoxid an andere zweiseitige Alkohole, z. B. Butandiol, Hexandiol, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren verschiedenen Polyethylenoxiden eingesetzt 30 werden, die sich beispielsweise im mittleren Molekulargewicht M_w oder M_n

oder in beidem unterscheiden. Es können auch Copolymeren von Ethylenoxid mit höheren alkylenoxiden, z. B. mit Propylenoxid, als Polyolkomponente verwendet werden, sofern sie genügend wasserlöslich sind, d. h., mehr als etwa 3 g in etwa 100 g Wasser bei etwa 20°C über etwa 6 Monate gelöst bleiben.

Das Polyethylenoxid in der Polyolkomponente kann bis zu 10, vorzugsweise bis zu höchstens 5, insbesondere bis zu höchstens 2 Gew.-% durch andere Diole ersetzt werden, die einen hydrophoben Rest mit einer Wasserlöslichkeit von höchstens 2 g/100 g Wasser enthalten. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich insbesondere um aliphatische oder alicyclische Strukturen mit 10 2 bis 44, insbesondere 6 bis 36 C-Atomen. Die Reste können auch aromatische Strukturen enthalten. Bevorzugt werden Diole mit mindestens einer primären OH-Gruppe, insbesondere 1,2- oder alpha,omega-Diole. Aber auch 15 Diole mit vicinaler Stellung der OH-Gruppen sind brauchbar.

Das Polyethylenoxid in der Polyolkomponente weist vorzugsweise ein Molekulargewicht (M_n) von etwa 200 bis etwa 20.000 auf, insbesondere etwa 20 1.000 bis etwa 15.000, beispielsweise etwa 1.550, 3.000, 6.000 oder 12.000.

Ferner können bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 % des Polyethylenglykols durch hydrophobe homopolymere Polyalkylenglykole ersetzt werden, wobei die Alkylengruppe mehr als 2, vorzugsweise 3 und 4 C-Atome hat. Ihre 25 Molekulargewichte betragen insbesondere 150 bis 10.000 g/mol.

Konkrete Beispiele für die hydrophoben Diole mit reinen CH-Resten und mit Ethergruppierungen sind Polypropylenglykol (PPG), Polybutylenglykol, Polytetrahydrofuran, Polybutadienol, hydroxylterminierte Ethylen-Butylen-Copolymeren (z.B. KRATON LIQUID Polymer L-2203), hydriertes Polybutadienol 30

14
M 07.05.99

und Alkandiole mit 4 bis 44 C-Atomen. Bevorzugte hydrophobe Diole sind Polypropylenglykol, Polytrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 150 bis 10.000, insbesondere 200 bis 4.500, besonders bevorzugt 250 bis 1.000, sowie 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol, Dimerfettsäurediol, 1,2-Octandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Hexadecandiol, 1,2-Octadecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 4,4-Isopropylidendicyclohexanol und deren Isomergemische, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]decane und deren Isomerengemische, 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannitol, 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitol, 1,16-Hexadecandiol, Bisphenol A sowie deren Prop- oder Ethoxylierungsprodukte oder deren Gemische, insbesondere mit bis zu 30 Molen EO, und schließlich Monofettsäureester des Glycerins mit bis zu 22 C-Atomen enthaltenden Fettsäuren, z.B. Glycerinmonoester der Behensäure, Ölsäure, Stearinsäure, Myristinsäure. Natürlich können auch Mischungen aus zwei oder mehr der genannten hydrophoben Diole eingesetzt werden.

15 Das Polyethylenglykol kann ferner in einem Ausmaß von 0 bis 5, insbesondere 0,2 bis 2 % durch höherfunktionelle Alkohole, insbesondere durch Triole ersetzt werden, z.B. durch Glycerin, Trimethylolpropan, Triethanolamin oder deren ethoxylierte oder propoxylierte Varianten. Auch Pentaerythrit ist brauchbar. Möglich sind auch ethoxylierte oder propoxylierte Varianten von Aminen oder Aminoalkoholen, z.B. ausgehend von Ethylendiamin, Diethylenetriamin, und deren höheren Homologen, beispielsweise Aminophenol, N-2-Aminoethylpiperazin.

25 Um besonders hochmolekulare Polyurethane zu erhalten, sollten möglichst reine Diole eingesetzt werden. Zu diesem Zweck sollte der Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen unter 500 ppm, insbesondere unter 150 ppm und vorzugsweise unter 10 ppm liegen. Außerdem sollte der Wassergehalt unter 0,5, insbesondere unter 0,1, bevorzugt unter 0,05 Gew.-% nach K. Fischer liegen.

Neben den Diolen der Polyolkomponente sind Diisocyanate wesentliche Bausteine des als Schmelzklebstoff einsetzbaren Polyurethans. Dabei handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur O=C=N-X-N=C=O, wobei X ein alipathischer, alicyclischer oder aromatischer Rest ist, vorzugsweise ein aliphatischer oder alicyclischer Rest mit 4 bis 18 C-Atomen.

Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H_{12} MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkylendiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat oder 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat, genannt. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylendiisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere einsetzbare Diisocyanate sind beispielsweise Trimethylhexamethyleneendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäurediisocyanat. Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Di-isocyanat. Ganz besonders bevorzugt ist das

Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), insbesondere das m-TMXDI von der Fa. Cyanamid.

Zur weiteren Erhöhung des Molekulargewichts kann beispielsweise auf bekannte Weise eine Kettenverlängerung vorgenommen werden. Hierzu werden zunächst Präpolymere mit überschüssigem Diisocyanat hergestellt, die dann anschließend mit kurzkettigen Aminoalkoholen, Diolen, Diaminen oder mit Wasser unter Erhöhung des Molekulargewichts verlängert werden.

10 Hierzu werden zunächst Prepolymere mit überschüssigen Diisocyanat hergestellt, die dann anschließend mit kurzkettigen Diolen oder Diaminen oder mit Wasser verlängert werden. Als Kettenverlängerer seien konkret genannt:

15 - gesättigte und ungesättigte Glykole wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexan-
diol, Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, Dioxyethoxyhydrochinon, Terephthal-
halsäure-bis-glykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxyethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxymethylmercapto)-
20 2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylen-propandiol-(1,3), 2-Methylpropandiol-(1,3); 3-Pyrrolidino-1,2-propandiol, 2-Methylenpentandiol-2,4, 3-Alkoxy-
1,2-propandiol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,5-
Pentandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 3-Phenoxy-1,2-propandiol, 3-
Benzylxy-1,2-propandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 3-(4-Methoxyphe-
noxy)-1,2-propandiol und Hydroxymethylbenzylalkohol;

25 - aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylen-
diamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexylendiamin, Piperazin, N-Me-
thyl-propylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether,
Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophoron-

diamin, Dimerfettsäurediamin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenylendiamins;

- weiterhin auch Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren;
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Methyl-isopropanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin sowie Di- oder Tri(alkanolamine);
- aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, 1- und 2-Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoësäuren sowie die isomeren Mono- und Diaminonaphthoësäuren.

Vorzugsweise wird das Polyurethan jedoch in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden beispielsweise zunächst alle Ausgangsstoffe in Gegenwart eines organischen Lösemittels bei einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% gemischt. Die Mischung wird für ca. 1 bis 30 Stunden auf 60 bis 200 °C, insbesondere auf 80 bis 180 °C und vorzugsweise auf 100 bis 150 °C erhitzt.

Die Reaktionszeit kann durch Anwesenheit von Katalysatoren verkürzt werden.

Insbesondere sind tertiäre Amine geeignet, z.B. Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (= DABCO) Dimethylbenzylamin, Bis-Dimethylaminoether und Bis-Methylaminomethylphenol. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin.

Es können auch zinnorganische Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden. Darunter werden Verbindungen verstanden, die sowohl Zinn als auch einen organischen Rest enthalten, insbesondere Verbindungen, die eine oder mehrere Sn-C-Verbindungen enthalten. Zu den zinnorganischen Verbindungen im weiteren Sinne zählen z.B. Salze wie Zinnoctoat und Zinnstearat. Zu den Zinnverbindungen im engeren Sinne gehören vor allem Verbindungen des vierwertigen Zinns der allgemeinen Formel $R_{n+1}SnX_{3-n}$, wobei n für eine Zahl von 0 bis 2 steht, R für eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe oder beides steht und X schließlich für eine Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon steht. Zweckmäßigerweise enthält R mindestens 4 C-Atome, insbesondere mindestens 8. Die Obergrenze liegt in der Regel bei 12 C-Atomen. Vorzugsweise ist X eine Sauerstoff-Verbindung, also ein zinnorganische Oxid, Hydroxid, Carboxylat oder ein Ester einer anorganischen Säure. X kann aber auch eine Schwefel-Verbindung sein, also ein zinnorganisches Sulfid, Thiolat oder ein Thiosäureester. Bei den Sn-S-Verbindungen sind vor allem Thioglykolsäureester geeignet, z.B. Verbindungen mit folgenden Resten:

-S-CH₂-CH₂-CO-O-(CH₂)₁₀-CH₃ oder
20 -S-CH₂-CH₂-CO-O-CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

Derartige Verbindungen erfüllen eine weitere Auswahlregel: Das Molekulargewicht der zinnorganischen Verbindung soll vorzugsweise über 250, insbesondere über 600 liegen.

25 Eine bevorzugte Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn-(IV)-Carboxylate dar (X=O-CO-R¹). Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren sind beispielsweise Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Phenylsuccinsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure

M 07.05.99
19

sowie insbesondere Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure geeignet. Besonders geeignet sind beispielsweise Dibutylzinn-diacetat und -dilaurat sowie Dioctylzinn-diacetat und -dilaurat.

5 Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Dibutylzinndidodecylthiolat-, Dioctylzinndioctylhiolat, Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethyl-hexylester), Octylzinn-tris-(thioglykolsäure-2-ethyl-hexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylen-glykol-2-ethylhexoat), Dibutylzinn-bis(thioethylen-glykollaurat), Dibutylzinnsulfid, Dioctylzinnsulfid, Bis(tributylzinn)sulfid, Dibutylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylen-glykol-2-ethylhexoat), Trioctylzinnthioethylen-glykol-2-ethylhexoat sowie Dioctylzinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexylester), Bis(S,S-methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethylhexylester), Bis(S,S-acetyl-ethyl)zinn-bis(thiolatoessigsäure-2-ethyl-hexylester), Zinn(II)octylhiolat und Zinn(II)-thioethylen-glykol-2-ethylhexoat.

Außerdem seien noch genannt: Dibutylzinndiethylat, Dihexylzinndihexylat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiethyl-acetylacetat, Bis(butyldichlor-zinn)oxid, Bis(dibutylchlorzinn)sulfid, Zinn(II)phenolat, Zinn(II)-acetylacetonat, sowie weitere β -Dicarbonylverbindungen wie Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Benzoylaceteton, Acetessigsäureethylester, Aceteessigsäure-n-propylester, α,γ -Diphenylacetessigsäureethylester und Dehydroacetessigsäure.

25 Der Katalysator wird vorzugsweise dem Polyol zugesetzt. Seine Menge richtet sich nach seiner Aktivität und den Reaktionsbedingungen. Sie liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyol.

20
M 07.06.99

Vorzugsweise wird jedoch ohne Katalysator gearbeitet. Auch das Lösemittel wird zweckmäßigerweise weggelassen. Unter "Lösemitteln" werden im Rahmen des vorliegenden Textes inerte organische flüssige Stoffe mit einem Siedepunkt von weniger als 200 °C bei Normaldruck verstanden.

5

Die Umsetzung wird vorzugsweise so vorgeommen, daß das Verhältnis von OH-Gruppen in der Polyolkomponente zu NCO-Gruppen im Polyisocyanat etwa 1,0 bis etwa 2,0, insbesondere etwa 1,05 bis 1,8, beispielsweise etwa 1,1 bis 1,7 oder etwa 1,3 bis 1,6, beträgt.

10

Eine Möglichkeit zur Einführung von ionenbildenden Strukturelementen ist die Reaktion von OH-terminierten Polyurethanoligomeren mit Dicarbonsäure-anhydriden. Diese können insgesamt 2 bis 44, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome zwischen den Bisacylgruppen wie Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Gruppierung enthalten. Beispielsweise sind Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid und dessen Isomere, Phthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 7-Oxabicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und deren Isomere, Diglykolsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid; Alkenylbernsteinsäureanhidride, vorzugsweise solche deren Alkenylgruppen mehr als 2 C-Atome, insbesondere mehr als 5, besonders bevorzugt mehr als 7 C-Atome besitzen, geeignet. Konkret genannt seien: n-Octenyl-bernsteinsäureanhydrid, n-Dodecenyln-bernsteinsäureanhydrid, Tetrapropenyl-bernsteinsäureanhydrid, n-Hexadecenyl-bernsteinsäureanhydrid und n-Octadecenyl-bernsteinsäureanhydrid. Der Alkenylrest kann linear oder verzweigt aufgebaut sein. Darüber hinaus können auch Mischungen von Alkenylgruppen mit verschiedener Anzahl von C-Atomen vorkommen. Auch Gemische mehrerer Anhydride sind möglich, bevorzugt sind jedoch cyclische Anhydride.

15
20
25
30

Es ist jedoch auch möglich, einen molaren Überschuß an Isocyanaten einzusetzen, wobei NCO-terminierte Oligomere entstehen.

Im allgemeinen sind zwar NCO-Gruppen im Endprodukt unerwünscht. Sie können jedoch verwendet werden, um z.B. hydrophobe oder ionische Strukturelemente einzuführen.

Hydrophobe Strukturelemente können beispielsweise durch Reaktion von NCO-terminierten Oligomeren mit Monoolen oder monofunktionellen Aminen mit ≥ 2 C-Atomen, insbesondere ≥ 6 , ≥ 10 oder ≥ 16 C-Atomen erhalten werden. Konkret seien genannt: Poly-Ethylen/Butylen mit 1 OH-Gruppe, z.B. mit einem OH-Äquivalent-Gewicht von 3600 (Kraton L 1203) sowie 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, 9-trans-Octadecen-1-ol, 9-cis-Octadecen-1,12-diol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol, 9-cis-Eicosen-1-ol, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol, 13-cis-Docosen-1-ol, 13-trans-Docosen-1-ol. Auch die entsprechenden Fettamine sind als hydrophobierende Strukturelemente möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung ionenbildender Strukturen ist schließlich die Reaktion NCO-terminierter Oligomere mit Hydroxycarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren mit Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Gruppierungen wie bei den dicarbonsäureanhydriden. Als Beispiele seien genannt: Glykolsäure, Milchsäure, Capronsäure und Mandelsäure sowie Aminocapronsäure, Aminododecansäure, Glycin, Alanin und Phenylalanin.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Schmelzklebstoff ein nichtionisches Polyurethan mit einem Molekulargewicht (M_n) von

20 07.06.99

mindestens etwa 2.000 eingesetzt, insbesondere ein nichtionischen Polyurethan, das durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.000 erhältlich ist.

5

Der Schmelzklebstoff kann weitere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Weichmacher, rheologische Additive, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Tackifierharze oder Pigmente (Füllstoff).

10 Die Zusatzstoffe können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Substanzen im Schmelzklebstoff vorliegen. Die Menge der Zusatzstoffe sollte etwa 5 Gew.-% (bezogen auf den Gesamten Schmelzklebstoff) nicht überschreiten. Geeignet sind beispielsweise Mengen von etwa 0,1 bis etwa 3 Gew.-%.

15

Vorteilhafterweise weist das Polyalkylenglykol eine Schmelzviskosität von nicht mehr als 20.000 mPas (Brookfield Thermosel, Spindel 27, 180 °C) auf. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt jedoch die Schmelzviskosität unter diesem Wert, beispielsweise bei etwa 1.000 mPas bis etwa 10.000
20 mPas, beispielsweise etwa 2.000 bis etwa 8.000 mPas. Gute Ergebnisse lassen sich beispielsweise bei etwa 5.000 bis 6.000 mPas bei einer Schmelztemperatur von etwa 150 °C (Brookfield Thermosel, Spindel 27) erzielen.

25 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommenden Schmelzklebstoffe sollen in der Regel eine Viskosität aufweisen, die es erlaubt die Schmelzklebstoffe im Rahmen üblicher Auftragsverfahren einzusetzen. Vorteilhaftweise weisen die Schmelzklebstoffe daher eine Viskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) auf, die in einem Bereich von etwa 400 mPas bei 100°C bis zu etwa 20.000 mPas bei etwa 180°C liegt. In
30 einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die

H 07-05-99
23

Schmelzklebstoffe eine im oben genannten Bereich liegende Viskosität in einem Temperaturbereich von etwa 120°C bis etwa 150°C auf. Geeignete Viskositäten sind beispielsweise etwa 1.000 bis etwa 15.000 mPas oder etwa 3.000 bis etwa 8.000 mPas.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde beinhaltet in der Regel mindestens einen Verfahrensschritt, bei dem Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen wird und in einem bestimmten zeitlichen und räumlichen Abstand eine zweite Papierlage 10 auf die erste Papierlage kaschiert wird. Damit eine ausreichende Haftung zwischen der ersten und der zweiten Papierlage entsteht, muß der Schmelzklebstoff zum Zeitpunkt des Aufkaschierens der zweiten Papierlage noch ausreichend klebrig sein, d.h., er darf noch nicht physikalisch ausgehärtet sein. Die Zeit nach dem Auftrag des Schmelzklebstoffs, in welcher der Klebstoff ausreichende Klebrigkeits 15 zum Aufkaschieren einer zweiten Papierlage besitzt, wird im folgenden "offene Zeit" genannt. Unter "ausreichend Klebrig" wird eine Klebrigkeits verstanden, die eine kraftschlüssige Verbindung zwischen den Papierlagen erzeugt, die eine Schälkraft von mehr als 0 N/cm aufweist.

Bei üblichen Maschinengeschwindigkeiten von beispielsweise bis zu 600 m/min reicht es im Allgemeinen aus, wenn der Schmelzklebstoff eine offene Zeit von etwa 0,1 bis etwa 1 Sekunden, beispielsweise etwa 0,2 bis etwa 0,5 Sekunden, aufweist. Wenn der Schmelzklebstoff erst dann eingesetzt 25 werden soll wenn die volle Maschinengeschwindigkeit erreicht ist, ist eine offene Zeit in der oben genannten Größenordnung in der Regel ausreichend. Soll der Schmelzklebstoff jedoch beispielsweise schon während der Anlaufphase der Maschine zu einer Verbindung von mindestens zwei Papierlagen führen, so sollte die offene Zeit einen größeren Zeitraum als den oben 30 angegebenen umfassen. Vorteilhaft sind dann beispielsweise offene Zeiten

14 07.06.99

von etwa 1 bis etwa 10 Sekunden, beispielsweise etwa 2 bis etwa 8 oder etwa 4 bis etwa 6 Sekunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Schmelzklebstoff ~~keine haftklebrigen Eigenschaften auf, d.h., die Oberfläche des Schmelzklebstoffs ist nach dem Ende der offenen Zeit nicht mehr klebrig.~~

Der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende Schmelzklebstoff ist wasserlöslich, so daß sich bei 20°C mindestens eine Menge von etwa 0,2 Gew.-%, bevorzugt mindestens etwa 0,5 Gew.-% oder mehr, beispielsweise mindestens etwa 1, 2 oder 3 Gew.-%, vollständig in Wasser löst. Unter "vollständigem Lösen" wird die Ausbildung einer im eventuell folgenden Recyclingprozess nicht klebrigen Dispersion, bevorzugt aber einer molekularen dispersen Lösung, Dispersion des Klebstoffs in Wasser verstanden.

Wie bereits Eingangs erwähnt, dienen die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Schmelzklebstoffe beispielsweise der Vereinfachung des Rückführung von bereits verklebten Papierlagen in den Stoffkreislauf zur Herstellung neuer Papierlagen. Hierzu werden die bereits verklebten Papierlagen in der Regel mit Wasser versetzt, das den Schmelzklebstoff auflöst und gleichzeitig einen zur weiteren Bearbeitung geeigneten Faserbrei erzeugt. Dieses Wasser weist in der Regel eine gegenüber der Umgebungstemperatur erhöhte Temperatur von beispielsweise etwa 25 bis etwa 80°C auf. In diesem Zusammenhang kann es vorkommen, daß bestimmte als Schmelzklebstoff geeignete Polymere bei erhöhter Temperatur keine ausreichende Löslichkeit in Wasser mehr aufweisen. Die Eigenschaft bestimmter makromolekularer Verbindungen bei Erwärmung einer Lösung der makromolekularen Verbindungen aus derselben auszufallen nennt man im allgemeinen "obere kritische Lösungstemperatur" (upper critical solution temperature, UCST).

M 07.05.99
25

Dieses Phänomen zeigt sich in der Regel dahingehend, daß durch die Zusammenballung von nicht mehr in Lösung befindlichen Molekülen eine sichtbare Trübung erzeugt wird.

5 ~~Gleichermaßen können bestimmte makromolekulare Verbindungen auch eine~~
"untere kritische Lösungstemperatur" (lower critical solution temperature, LCST) zeigen. Dies bedeutet, daß gelöste makromolekularen Verbindungen bei einer Verringerung der Temperatur der Lösung aus derselben ausfallen. Hierdurch wird ebenfalls eine Trübung der Lösung verursacht.

10

Der besseren Beobachtbarkeit wegen wird im Rahmen des vorliegenden Textes daher vom "Trübungspunkt" gesprochen, d.h., von dem Punkt an dem eine meßbare Trübung der wäßrigen Lösung des Schmelzklebstoffes zu beobachten ist. Unter dem "oberen Trübungspunkt" wird dabei sowohl die auftretende Trübung verstanden welche aus einer UCST des Schmelzklebstoffs resultiert, unter dem "unteren Trübungspunkt" eine Trübung, die auf einer LCST beruht.

20 Wird beispielsweise ein Schmelzklebstoff eingesetzt, der aus unterschiedlichen Polymeren besteht, und weist mindestens eines der Polymeren eine UCST und mindestens eines der Polymeren eine LCST auf, so gibt es für eine wäßrige Lösung eines solchen Schmelzklebstoffes sowohl einen unteren Trübungspunkt (verursacht durch die LCST) als auch einen oberen Trübungspunkt (verursacht durch die UCST). Die Trübungspunkte werden als Temperatur angegeben, bei der eine Lösung des Schmelzklebstoffs eine mit dem Auge wahrnehmbare Trübung zeigt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der wasserlösliche Schmelzklebstoff einen oberen Trübungspunkt von mindestens etwa 60°C bei einer 0,3 Gew.-%igen Lösung des Schmelzklebstoffs auf. Vorzugsweise liegt der

M 07.06.99

Trübungspunkt bei 60°C für eine 1 Gew.-%ige und insbesondere für eine 3 Gew.-%ige Lösung.

Der untere Trübungspunkt sollte vorteilhafterweise bei weniger als etwa 20°C bei einer 0,3 Gew.-%igen Lösung des Schmelzklebstoffs liegen. Vorzugsweise liegt der Trübungspunkt bei weniger als etwa 20°C für eine 1 Gew.-%ige und insbesondere für eine 3 Gew.-%ige Lösung. Beispielsweise kann der untere Trübungspunkt bei etwa 10°C oder darunter, etwa 5 °C oder etwa 3°C, für die oben genannten Konzentrationen liegen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Schmelzklebstoffe eingesetzt, die im wesentlichen unbegrenzt mit Wasser mischbar sind, d.h., die bei einer Konzentration von mindestens etwa 10 Gew.-% oder mehr, beispielsweise etwa 20 Gew.-% oder etwa 50 Gew.-% oder darüber, 15 keine Mischungslücke aufweisen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Schmelzklebstoffe sind bei Raumtemperatur in der Regel fest und wenigstens teilweise kristallin. Der Kristallisationsgrad schwankt in weiten Bereichen je nach den 20 Ausgangsstoffen und den Kristallisationsbedingungen. Er liegt beispielsweise bei mindestens etwa 20 bis etwa 100 %, insbesondere bei mindestens etwa 30 %, bezogen auf den Kristallisationsgrad, von Polyethylenglykol 6.000 (gemessen mit DSC). Der Schmelzpunkt der Schmelzklebstoffe liegt bei mindestens etwa 60°C kann jedoch auch beispielsweise etwa 70 bis etwa 25 100°C betragen, sofern die geforderten Viskositätswerte der Schmelze bei der Verarbeitungstemperatur erfüllt werden.

Es können auch 100% amorphe Systeme verwendet werden. Deren Glasübergangstemperatur (Tg) sollte aber mindestens etwa 30°C, bevorzugt mindestens etwa 50°C betragen.

Die Verarbeitung des Schmelzklebstoffs erfolgt in der Regel durch Auftrag des Klebstoffs auf die Papierlagen mittels üblicher Auftragsverfahren in geschmolzenem Zustand. Geeignete Auftragsverfahren sind beispielsweise der ~~Auftrag durch Walzen, Schlitzdüsen oder Sprühdüsen.~~

Wird mittels einer Walze aufgetragen, so lassen sich in der Regel nur recht hohe Flächengewichte an Klebstoff realisieren. Der Walzenauftrag dient daher üblicherweise einer festen Verbindung der einzelnen Papierlagen. Für den
10 Walzenauftrag sind beispielsweise Schmelzklebstoffe geeignet, die bei etwa 120 bis etwa 150°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 1.000 bis etwa 6.000, insbesondere etwa 2.000 bis etwa 3.000 mPas aufweisen. Mittels Walzenauftrag ist beispielsweise die Herstellung von befeuchtungsklebrigen Materialien möglich.

15 Unter "befeuchtungsklebrigen Materialien" werden Materialien verstanden, die durch Befeuchtung in selbstklebende Systeme überführt werden können. Hierzu zählen in der Regel Materialien, die mindestens einseitig eine Schicht aufweisen, die durch Befeuchtung mittels Wasser klebrig gemacht und bei-
20 spielsweise auf ein zweites Material aufgebracht werden kann. Nach der Verdunstung des Wassers haften die Materialien adhäsiv aneinander. Beispiele für solche Materialien sind Briefmarken, Briefumschläge, Etiketten und der gleichen.

25 Wird der Schmelzklebstoff mittels einer Schlitzdüse aufgetragen, so wird dazu in der Regel ein Schmelzklebstoff eingesetzt, der bei etwa 120 bis etwa 150°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 400 bis etwa 20.000 mPas, insbesondere etwa 600 bis etwa 5.000 mPas aufweist.

28
M 07.06.99

Zur Verklebung von Tissues wird vorzugsweise der Auftrag des Schmelzklebstoffs mittels einer Sprühdüse bevorzugt, wobei kein vollflächiger Auftrag erzeugt wird. Die Tissueverklebung lässt sich sowohl mittels atomisierender als auch mittels nicht-atomisierender Sprühdüsen durchführen, im letzteren

5 Fall wird auch von Spinnspüren gesprochen.

Atomisierende Sprühdüsen erfordern in der Regel einen Schmelzklebstoff, der bei etwa 120 bis etwa 150°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 400 bis etwa 10.000, insbesondere etwa 600 bis etwa 10 5.000 mPas aufweist. Nicht-atomisierende Sprühdüsen erfordern Schmelzklebstoffe mit einer geringfügig höheren Viskosität, um die erforderliche Fadenkohäsion zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise Schmelzklebstoffe mit einer Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von etwa 3.000 bis etwa 10.000 mPas bei einer Temperatur von etwa 120 bis etwa 150°C.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung befeuchtungsklebriger Materialien, bei dem ein Schmelzklebstoff mit einer Löslichkeit in Wasser bei etwa 20°C von mindestens etwa 3 Gew.-% auf ein Material, insbesondere auf Papier, aufgetragen wird. Der Auftrag erfolgt 20 durch Sprüh- oder Walzverfahren, insbesondere mittels einer Walze.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polyalkylenglakol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000 und einer Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C als Schmelzklebstoff, insbesondere zur Herstellung von mindestens zweilagigen Hygienepapieren oder befeuchtungsklebriger Materialien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines nichtionischen Polyurethans mit einem Molekulargewicht (M_n) von mindestens 2000

M 07-05-99
29

als Schmelzklebstoff, insbesondere zur Herstellung von mindestens zweilagigen Hygienepapieren oder befeuchtungsklebrigen Materialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellung der Schmelzklebstoffe

10

Beispiel 1

97,3 Gew.-Teile Polyethylenglykol mit einer OH-Zahl von 19 (PEG 6000) wurden zwei Stunden bei 90°C und einem Druck von 1 mbar entwässert.
15 Nach Zugabe von 2,7 Gew.-Teilen TMXDI wurde unter Stickstoffzuleitung die Reaktionstemperatur auf 140°C erhöht. Nach ca. 2 Stunden Reaktionszeit betrug der NCO-Wert 0%. Die Substanz wies eine Schmelzviskosität von ca. 5.500 mPas bei 150°C auf.

20 Beispiel 2 bis 5

Analog dem in Beispiel 1 geschilderten Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Polyurethane hergestellt.

30 07.06.99

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Zusammensetzung	Gewichtsteile	Schmelzviskosität [mPas]
2	PEG 12000/TMXDI	98,8:1,2	39.400 (150°C)
3	PEG 12000/1,12-Octadecanol/-TMXDI	91,1:4,6:4,3	40.000 (150°C)
4	PEG 12000/1,12-Octadecanol/-TMXDI	90,9:4,6:4,5	71.000 (120°C)
5	PEG 1550/TMXDI	86,6:13,4	8.500 (150°C)
6	PEG 3000/1,12-Octadecanol/-TMXDI	86,4:4:9,6	12.800 (150°C)
7	PEG 3000/1,12-Octadecanol/-TMXDI	89,5:2:8,5	18.000 (150°C)
8	PEG 6000/1,12-Octadecanol/-TMXDI	89,1:4,1:6:8	16.000 (150°C)

Henkel KGaA
H3413

14. Mai 1998
H41118 KA/FI/mh

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde, bei dem ein wasserlöslicher Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen und mindestens eine zweite Papierlage auf der Klebstoffseite der ersten Papierlage aufkaschiert wird, wobei die Löslichkeit des Schmelzklebstoffs in Wasser bei 20°C mindestens 3 Gew.-% beträgt.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine 0,3 Gew.-%ige Lösung des Schmelzklebstoffs in Wasser einen oberen Trübungspunkt von mindestens 60°C aufweist.
15
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff bei einer Temperatur von 100 bis 180°C eine Schmelzviskosität (Brookfield Thermosel, Spindel 27) von 400 bis 20.000 mPas aufweist.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff eine offene Zeit von mindestens 0,2 Sekunden aufweist.
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff eine Kristallinität (gemessen mittels DSC) von mindestens etwa 20 % des für Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht (M_n) von 6.000 gemessenen Wertes aufweist.

31
M 07.05.99

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmelzklebstoff ein Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht (M_n) von 1.000 bis 100.000 eingesetzt wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmelzklebstoff mindestens ein nichtionisches Polyurethan mit einem Molekulargewicht (M_n) von mindestens 2.000 eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Polyurethan durch Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.550 erhältlich ist.
- 15 9. Verwendung von Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.000 und einer Wasserlöslichkeit von mindestens 3 Gew.-% bei 20°C als Schmelzklebstoff.
- 10 10. Verwendung eines nichtionischen Polyurethans mit einem Molekulargewicht (M_n) von mindestens 2.000 als Schmelzklebstoff.
- 20 11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzklebstoff bei der Herstellung von mindestens zweilagigen Hygienepapieren oder bei der Herstellung von befeuchtungsklebrigen Materialien eingesetzt wird.

M 07-05-99

Henkel KGaA
H3413

14. Mai 1998
H41118 KA/FI/mh

5

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens zweilagiger Papierverbunde, bei dem ein wasserlöslicher Schmelzklebstoff auf eine erste Papierlage aufgetragen und mindestens eine zweite Papierlage auf der Klebstoffseite der ersten Papierlage aufkaschiert wird, wobei die Löslichkeit des Schmelzklebstoffs in Wasser bei 20°C mindestens 3 Gew.-% beträgt.